УДК 662.6

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАКРОКОМПОНЕНТОВ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КАНСКО-АЧИНСКИХ УГЛЕЙ

А.С. Заворин, К.В. Буваков, В.Е. Гладков*, Л.Г. Красильникова

Томский политехнический университет
E-mail: kvb@tpu.ru
*Уральский теплотехнический НИИ, г. Челябинск
E-mail: ural-vti@chel.surnet.ru

Приводятся результаты исследования минеральных образований в составе образцов угля с разной зольностью с применением расширенного комплекса физико-химических методов, позволяющего повысить достоверность выявления золообразующих компонентов в угле с целью оценки вариантов их трансформации применительно к технологиям подготовки и сжигания угля, взаимодействия с газообразными продуктами этих технологий.

Введение

Минеральные продукты сжигания углей оказывают негативное влияние на работу котельных установок: уменьшают тепловосприятие поверхностей нагрева, создают абразивный износ элементов газового тракта, сказываются на эффективности газоочистки и на надежности золошлакоудаления. Характер и степень проявления этих свойств зависят определяющим образом от состава неорганической части угля.

Для характеристики связи с органической субстанцией неорганическую часть углей условно подразделяют на внешнюю и внутреннюю. Внешнюю составляющую представляют как совокупность механических примесей, которые при измельчении угля обосабливаются в отдельные частицы и поэтому наиболее легко отделяются физическими методами. В связи с относительной доступностью внешних составляющих для выделения из угольной пыли именно они были предметом большинства исследований исходной минеральной части канско-ачинских углей (КАУ). В итоге выявлены основные минералогические формы, по некоторым из них составлены количественные оценки. Эти результаты пригодны для прикладных задач прогнозирования и моделирования процессов применительно к различным технологиям топливосжигания. Вместе с тем они фрагментарны, поскольку в большинстве своем получены или по единичным пробам угля, или на базе ограниченных по своим возможностям физико-химических методов, нередко при существенных отличиях в методическом обеспечении.

В связи с вышеизложенным изучение состава и свойств минеральной части таких важных для энергетики углей как КАУ актуально в плане повышения достоверности данных по составу углей за счет использования комплекса современных методов и представительности исследуемых проб в широком диапазоне зольности.

Методы исследования

Развивая прикладной аспект – влияние минеральной части углей на работу паровых котлов, целесообразно сосредоточить внимание прежде всего на неорганических макрокомпонентах, составляющих основу золы, образующейся при сжигании угля. Согласно углехимической классификации [1] к ним относятся: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Ti. Исследования исходных минералогических форм выполнялись на фракциях плотностью более 1600 кг/м^3, выделенных из аналитических проб КАУ разных месторождений.

Для характеристики распределения элементов в структуре угля и выбора диапазона плотности выделяемых групп фракций с целью наиболее полной дифференциации минеральных веществ применен электронно-зондовый анализ с использованием установки CAMEBAX. Концентрация элементов определялась по результатам сканирования по двум взаимно перпендикулярным направлениям в плоскости аншлифов, приготовленных из исследуемых образцов [2]. В качестве эталонов использованы природные минералы, в том числе кварц, полевой шпат, кальцит, альбит, анортит, ортоклаз, пирит.

Для более полного выделения внешних минеральных компонентов пробы угля предварительно измельчались в лабораторной невентилируемой мельнице с обеспечением практически одинаковой тонкости измельчения (R_{200}=1...3 %, R_{90}=10...15 %, R_{40}=45...55 %). Разделение по плотности осуществлялось в лабораторной центрифуге при 3000 об/мин с определением вначале более легких частиц ($\rho \leq$1400 кг/м^3) и выделением из оставшейся части фракций плотностью 1600...2280, 2280...2860, >2860 кг/м^3. Процедуре разделения на фракции подвергнуты пробы угля разных месторождений бассейна в диапазоне зольности сухого состояния A^d=5,1...20,1 %.

Макрокомпонентный состав фракций определялся с использованием методов химического силикатного анализа [3]. Кристаллические соединения исследованы методом рентгено-фазового анализа (РФА) с применением отечественных дифрактометров типа ДРОН с различным материалом анода рентгеновских трубок. Дифрактограммы обрабатывались с помощью таблиц межплоскостных расстояний [4] и рентгенометрических таблиц минералов [5–9]. При необходимости уточнения состава использован метод дериватографии (ДТА) или его составляющие (термография, гравиметрия)

с применением дериватографа ОД-102 фирмы МОМ (Венгрия). С целью диагностики силикатов, относящихся к классу минералов с большим разнообразием кристаллических структур с близкими значениями фактора атомного рассеяния и потому трудных для идентификации рентгеновскими методами, использована инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры записывали с помощью спектрофотометра UR-20 фирмы «Карл Цейс», Йена.

Распределение элементов в угле

Виды спектров характеристического излучения, полученные при электронно-зондовом сканировании образцов КАУ, представлены на рис. 1. Величина интенсивности рефлексов по длине линии сканирования представлена в единицах концентрации, выраженной в мас. % и рассчитанной из уравнения:

$$C = C_0 \cdot \frac{I}{I_0} \cdot 100 \cdot \alpha,$$

где I и I_0 – интенсивности характеристического излучения, исправленные на величину фона образца и эталона, полученные в одинаковых условиях съемки, C и C_0 – концентрации элементов в составе образца и эталона, а α – коэффициент, учитывающий поглощение характеристического K_α-излучения за счет эффекта «матрицы» [2]. Использование в качестве эталона сложных минералов, в совокупности близких по химическому составу к золе, позволило считать α~1.

Распределение дифракционных максимумов характеристического излучения (рис. 1, *а*) выявляет несколько минеральных образований. Наложение максимумов излучения по Fe и S соответствует пириту (FeS_2), а рефлекс по Fe без соответствующего рефлекса по S – сидериту ($FeCO_3$). Наряду с этим интенсивность $Fe_{K\alpha}$-излучения вдоль линии сканирования характеризуется повышенным значением (~0,15...0,20 мас. %) над уровнем фона $Fe_{K\alpha}$ в образце. Это указывает на то, что кроме названных минералов железо присутствует как компонент органо-минеральных соединений. В качестве такого рода компонентов определяются также до 0,2...0,3 мас. % S, ≤1,5...2,5 мас. % Ca, 0,005...0,1 мас. % K, ≤0,05...0,07 мас. % Al, а также Na. Заметную часть внешних минеральных образований составляют силикатные и алюмосиликатные формы, в том числе кварц (α-SiO_2) и разнообразные глинистые минералы.

Одним из показателей, характеризующих состав минеральных композиций в структуре угля, можно принять «плотность» дифракционных максимумов P_i, интенсивность которых изменяется синхронно вдоль линии сканирования. Она определяется расчетом согласно равенству:

$$P_i = \frac{\sum B_i}{L},$$

где B_i – полуширина рефлексов от i-ого элемента (численно равная ширине рефлекса на половине его высоты), L – длина линии сканирования. Статистический анализ плотности распределения дифракционных максимумов, отвечающих минеральным композициям, позволяет считать, что в процессе приготовления пыли угля (частицы <200 мкм) получение чисто угольных частиц невозможно.

Это подтверждает вывод, полученный ранее на основании изучения степени разделения генетических разновидностей минеральной части углей при невентилируемом размоле и положенный в основу классификации пылеугольных частиц [10]. Даже при самой высокой тонкости измельчения угля в составе отдельной частицы будут находиться неорганические компоненты – своеобразная органо-минеральная матрица. Можно обсуждать лишь чисто теоретическую возможность выделения беззольной угольной частицы в классе супермелких частиц. Расчетами применительно к промышленной пыли КАУ с зольностью в сухом состоянии 4...6 мас. % показано [11], что, начиная с размера частиц порядка 5...15 мкм, в органо-минеральной матрице появляются включения собственно минералов, которые по мере увеличения крупности частиц до 30 мкм переходят от мономинеральных к полиминеральным.

Минералогический состав

Химический состав бессульфатной массы золы (мас. %) фракций угля с плотностью:

а) более 2860 кг/м^3: 0,5...29,1 % SiO_2; 50,8...97,0 % Fe_2O_3; 2,5...26,3 % Al_2O_3+TiO_2; 0,0...9,1 % CaO; 0,0...4,1 % MgO; 0,4...0,7 % Na_2O+K_2O;

б) 2280...2860 кг/м^3: 73,5...90,7 % SiO_2; 0,3...9,1 % Fe_2O_3; 3,3...23,9 % Al_2O_3+TiO_2; 0,1...8,1 % CaO; 0,0...1,6 % MgO; 0,8...2,5 % Na_2O+K_2O.

В золе фракций ρ>2860 кг/м^3 преобладают оксиды железа. Рентгенофазовый анализ (рис. 2, *а*) свидетельствует о том, что минералогической основой фракции являются дисульфиды железа FeS_2 со структурой пирита и марказита (дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям d/n=3,12; 2,98; 2,69; 2,408; 2,21; 1,91; 1,63 Å и др.), с примесью сидерита $FeCO_3$ (d/n=2,69; 2,12; 1,74; 1,498 Å). Термографирование фракции подтверждает наличие этих минералов и совпадает с данными [12] о том, что при наличии примесей угля реакции FeS_2 идут при температуре на 100...150 °С ниже по сравнению с реакциями чистого пирита (эффекты при 470, 490, 550 °С на рис. 3, *а*). Экзоэффект при 600 °С является отражением доокисления закиси железа до Fe_2O_3 (с увеличением веса), что подтверждается эндотермическим полиморфным превращением гематита (без изменения веса) на термограмме, рис. 3, *б*. Термические эффекты сидерита скрыты более глубокими эффектами пирита. Отмечается также присутствие кварца по эффекту полиморфного превращения

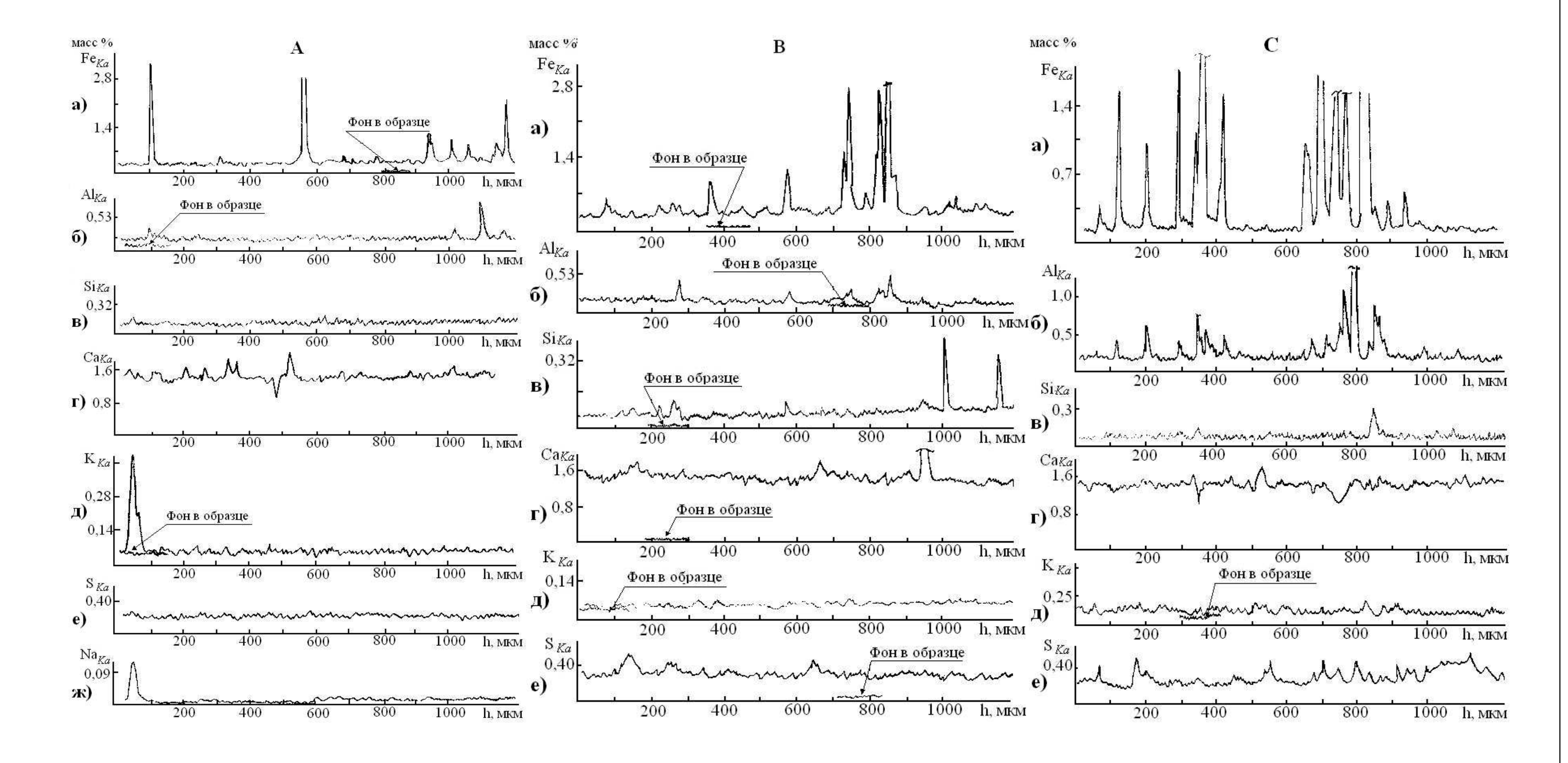


Рис. 1. *Типичные зависимости характеристического K_{α}-излучения элементов по длине линии сканирования: а) Fe; б) Al; в) Si; г) Ca; д) K; е) S; ж) Na; A, B, C – обозначения образцов*

(при 570 °С на рис. 3, *б*), а также незначительное количество карбонатов типа $CaCO_3$, о чем можно судить по слабым эндотермическим эффектам термограмм при 900 и 920 °С.

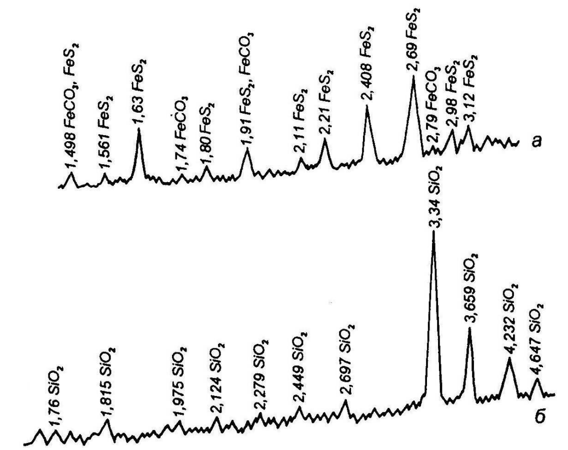


Рис. 2. *Типичные рентгеновские дифрактограммы фракций угля с плотностью: а) >2860; б) 2280...2860 кг/м³*

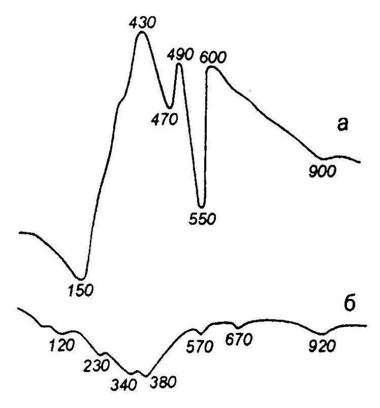


Рис. 3. *Термограммы фракции угля ρ>2860 кг/м³ (а) и ее золы (б) в воздушной среде, (режим съемки: 10 °С/мин; ДТА = 1/5)*

Фракция 2280...2860 кг/м³ концентрирует в себе наибольшую долю SiO_2 угля, а вторым по величине макрокомпонентом является Al_2O_3 – от 3 до 24 %. Многочисленные рентгенофазовые анализы этой фракции показали с высокой степенью разрешения дифракционной картины наличие α-кварца. Типичная дифрактограмма фракции (рис. 2, *б*) содержит только характерные максимумы отражения α-SiO_2 (*d*/*n*=4,647; 3,659; 3,34; 2,697; 2,449 и др.). Рентгенограммы фракции на участке малых углов отражения позволяют усматривать наличие слабокристаллизованных соединений, которые с достаточным основанием можно объяснить дифракцией лучей от смешанных и беспорядочно переслоенных структур, характерных для глинистых минералов [9]. В результате специальной съемки дифрактограмм на малых углах отражения (рис. 4) дифракционные максимумы средней интенсивности в диапазоне межплоскостных расстояний *d*/*n*=8,56...6,51 и низкой интенсивности на *d*/*n*=3,56, которые соответствуют сразу нескольким глинистым минералам: каолиниту, диккиту, накриту. Кроме того, дифрактограммы содержат очень слабые отражения на *d*/*n*=9,1...10,1, которые отмечаются как характерные для других силикатов и минералов глин: иллита, монтмориллонита, пирофиллита, слюды, талька [7, 9, 13].

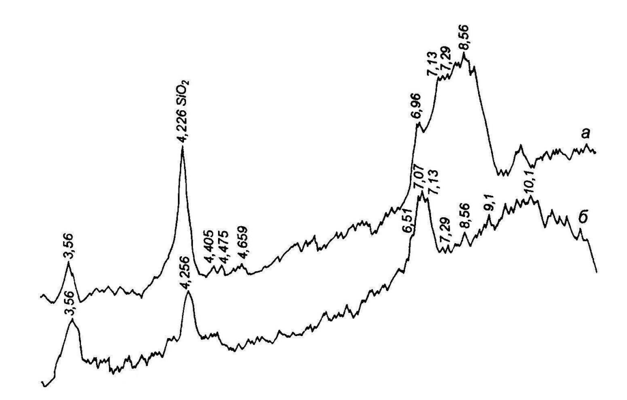


Рис. 4. *Рентгеновские дифрактограммы фракций угля плотностью 2280...2860 кг/м³ в области малых углов отражения: а) назаровский; б) урюпский уголь*

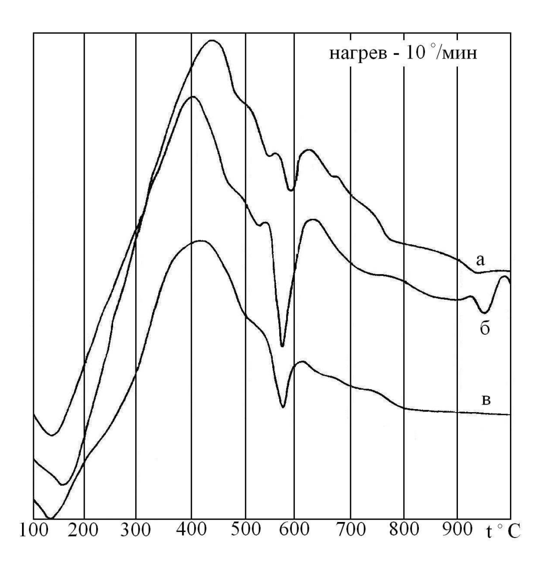


Рис. 5. *Термограммы фракции 2280...2860 кг/м³ в среде азота: а) березовский уголь, A^d=5,65 %; б) назаровский уголь, A^d=9,50 %; в) ирша-бородинский уголь, A^d=13,16 %*

Термограммы фракции (рис. 5), выделенной из углей с различной зольностью, характеризуются идентичными термическими эффектами. При 120...160 °С происходит выделение связанной влаги; следующий затем наиболее значительный экзотермический эффект вызван окислением органических веществ и усилен образованием карбонатов. Эффекты последних проявляются при 460...470 °С и 900...930 °С. Наиболее четко выражены эффекты 570...575 °С, соответствующие полиформному α-β-превращению кварца. Сравнение данных эффектов при нагреве и охлаждении пробы, основанное на обратимости перестройки решетки кварца, показало, что при нагреве (особенно назаровского угля) его величина больше, чем при охлаждении. Это дало основание для вывода о том, что эффект

при нагреве углубляется за счет наложения эндотермического эффекта дегидратации глинистых минералов, что подтверждается наличием экзотермических эффектов при 980...1000 °С для тех проб, у которых наиболее значительные эффекты при 570...575 °С (рис. 5, *б*). По данным [13], каолинит теряет кристаллогидраты в интервале 550...700 °С, а образующийся после этого метакаолин, представляющий собой тесную ассоциацию кремнезема и глинозема, переходит из кристаллической структуры в аморфное состояние при 980...1000 °С, что отражается положительным термическим эффектом аморфизации.

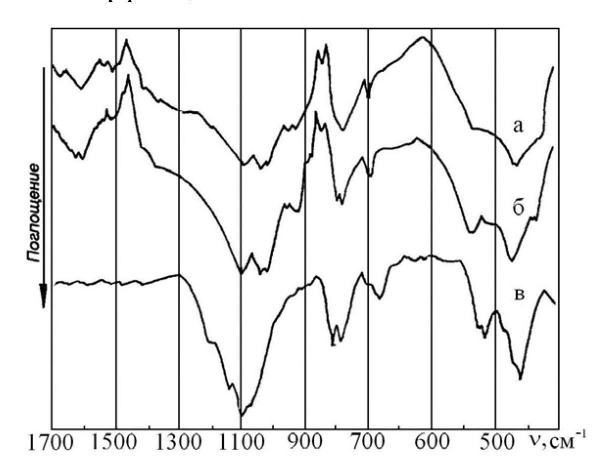


Рис. 6. *Спектр поглощения фракции 2280...2860 кг/м³ в инфракрасной области: а) урюпский уголь A^d=7,54 %; б) назаровский уголь A^d=9,42 %; в) б-кварц*

По ИК-спектру поглощения в длинноволновой области (рис. 6) фракция характеризуется более сложным составом. Используя метод сопоставления спектров, выявленных предыдущими анализами минералов, а также других структурно близких минералов, можно идентифицировать α-кварц и каолинит. ИК-спектр чистого α-кварца, по данным [14], содержит интенсивную полосу в области частот 1200...1100 см$^{-1}$, сильные полосы около 530 и 460 см$^{-1}$, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса (O–Si–O и Si–O–Si), а также довольно сильную полосу дублета в области 830...750 см$^{-1}$, относящуюся к колебаниям (Si–O–Si) колец из SiO_4. Характерные полосы каолинита, согласно [15], проявляются на частотах: 1121, 1031, 939, 916, 797, 786 см$^{-1}$.

Сравнение спектров различных минералогических форм кремнекислоты [14] позволяет сделать вывод о присутствии наряду с α-кварцем и других модификаций. Так, отмечается изменение полосы поглощения в области 830...750 см$^{-1}$: вместо присущего α-кварцу дублета иногда фиксируется единая полоса (рис. 6, *а*), которая характерна для тридимита, кристобалита, аморфного оксида (появление последнего может быть результатом длительного тонкого растирания пробы для приготовления образца [16]).

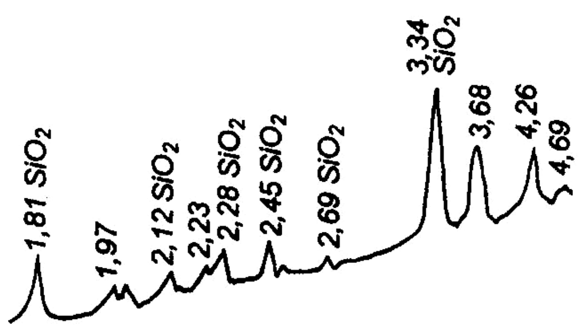


Рис. 7. *Рентгеновская дифрактограмма фракции угля с плотностью 1600...2280 кг/м³*

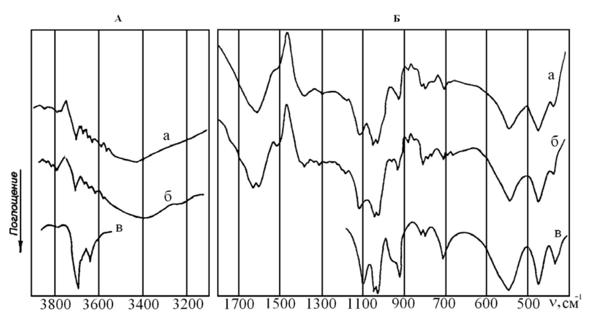


Рис. 8. *ИК-спектры поглощения фракции плотностью 1600...2280 кг/м³: А – в коротковолновой и Б – в длинноволновой части: а) урюпский уголь, A^d=7,54 %; б) назаровский уголь, A^d=9,42 %; в) каолинит*

На общем фоне спектра каолинита (рис. 8, *в*) наблюдаются признаки характерного для слоистых силикатов изоморфного замещения атомов (гидрослюды, монтмориллониты и др.). Это, например, выражается в изменении основных полос поглощения кварца, изменении четкости спектра из-за неупорядоченной структуры. Сложный дублет чистого тетрасиликатного иона в области 1209...900 см$^{-1}$ преобразуется в триплет, в котором главным пиком становится средний. Это изменение отражает возрастание степени замещения кремния алюминием в тетраэдрических слоях [14]. То же самое отражает наличие полосы 925 см$^{-1}$ (Al–O-колебания), а также расширение основной полосы поглощения. Кроме того фиксируются изменения в областях, реагирующих на ионные замещения в октаэдрических слоях, характерные для монтмориллонита и мусковита: ухудшается разрешение H–O–Al-колебаний на частоте 935 см$^{-1}$ и падает интенсивность полосы Si–O–Al-колебаний на частоте 535 см$^{-1}$ (рис. 6, *а*). Коротковолновая часть ИК-спектра данной фракции обнаруживает отклонения в полосах колебаний OH-групп, проявляющие сходство с монтмориллонитом, а также мусковитом, флогопитом, биотитом.

Глинистые минералы в углях отличаются наибольшим разнообразием не только по структуре и составу, но и по происхождению и формам связи с угольным веществом [17]. Выявленные в составе фракций 2280...2860 кг/м³ группы глинистых следует относить к терригенным, и в том числе эпигенетическим включениям, выделяемым механическим путем. Кроме того существуют как самостоя-

тельный микролитотип углей карбоминериты, представляющие собой углеминеральные сростки, которые устойчиво отмечаются при исследовании КАУ и наиболее часто представлены карбагиллитом (сростками угля с глинистыми минералами, доля которых составляет от 20 до 60 %) [17].

С учетом перечисленных особенностей представляется целесообразным рассмотреть глинистую составляющую во фракции с наиболее вероятным присутствием карбоминерита. Согласно сведениям о генезисе минеральных компонентов углей [17] эта ассоциация минералов с углем относится к фракции 1600...2280 кг/м^3. Химический состав бессульфатной массы золы этой фракции: 48,6...67,4 % SiO_2; 1,3...13,7 % Fe_2O_3; 10,7...34,5 % Al_2O_3+TiO_2; 2,5...22,0 % CaO; 0,9...3,20 % MgO; 0,8...2,2 % Na_2O+K_2O.

Рентгенофазовым анализом удается идентифицировать такие кристаллические вещества как кварц по максимумам на d/n=3,68; 3,34; 2,45; 2,28; 2,12 и др.; имеются также дифракционные максимумы на малых углах отражения, свидетельствующие о наличии глинистых минералов (рис. 7).

Таблица 1. *Частоты полос поглощения ИК-спектров фракции 1600...2280 кг/м^3*

Частота полос поглощения ИК-спектра, см$^{-1}$	Частоты полос поглощения по справочным данным [14–16, 18]	
	Частота, см$^{-1}$	Природа колебаний
3700...3705	3705...3695	ОН-группы каолинита, флогопита, биотита
3670...3660	3670...3663	То же
3650	3650	То же
3635...3620	3635...3620	ОН-группы каолинита, монтмориллонита, мусковита
1605	1630...1600	Деформационные (Н–О–Н) кристаллизационной воды
1415...1390	1450...1410	CO_3 карбонатов
1110...1105	1200...1100	Валентные (O–Si–O) кремнекислородных тетраэдров
1035...1010	1100...900	Валентные (Si–O) силикатов
955...950	952	(Al–O) и (Al) силикатов в тетраэдрических позициях
935...915	1000...800	(H–O–Al) силикатов
877	880...860	CO_3 карбонатов
860	862...844	Кремнекислородные тетраэдры (монтмориллонита)
790	830...750	Кольца (Si–O–Si) групп SiO_4 кремнекислородных тетраэдров
800...700	800...500	(Si–O–Al) силикатов
538 –510	550...450	То же
470	530...460	Деформационные (Si–O)
430	460...430	То же

ИК-спектроскопия подтверждает сложный состав фракции (рис. 8). В табл. 1 приведено сравнение полученных максимумов поглощения по частоте с идентифицированными в литературе [14–16, 18] природой колебаний и характеристическими частотами специфичных атомных групп глинистых минералов. Их особенностью является наличие в ИК-спектрах поглощения интенсивных полос 400...600, 900...1100, 3400...3700 см$^{-1}$ [17]. Можно видеть, что полученные ИК-спектры характеризуют неорганическую часть фракции как глинистое вещество на каолинитовой основе с включениями кварца, карбонатов, что присуще карбагиллитам.

В свою очередь, глинистая составляющая содержит наряду с собственно каолинитом относящийся к той же каолинитовой группе диккит, а также плохо идентифицируемые (по видимому, нечетко окристаллизованные) минералы с признаками групп монтмориллонита и иллита (гидрослюд). Такой характер глинистого вещества может быть объяснен свойством метаморфизма слоистых силикатов [17].

Заключение

Минералогический состав выделяемой из угля неорганической массы представлен дисульфидами, кварцем, каолинитом с примесями сидерита, кальцита и глинистых минералов типа монтмориллонита и гидрослюд, полевых шпатов. Значительная часть таких золообразующих макрокомпонентов угля как кальций, магний сера, железо, алюминий, а также калий и натрий входят в состав органо-минеральных соединений. Среди них особое место занимают карбоминеритовые сростки, в основе физико-химической природы которых лежит свойство глин образовывать абсорбционные комплексы органо-минеральных соединений с кристаллической решеткой, объясняемое склонностью слоистых силикатов к катионному обмену. В работах по минералогии глин отмечается, что соединительными фрагментами органических веществ с поверхностью кристаллической решетки этих глинистых минералов могут быть несиликатные формы оксидов или поливалентные катионы, особенно железо.

Особенности минералогической принадлежности макрокомпонентов неорганической части КАУ позволяют выделить следующие основные типы пылеугольных частиц в зависимости от степени измельчения угля:

I – мономинеральные частицы, представляющие собой минералогически однородное образование, в качестве которого наиболее вероятны кварц, пирит, сидерит, полевые шпаты, каолинит, слюды;

II – органо-минеральные частицы (наиболее мелкого класса), представляющие собой органическую массу угля с равномерно распределенными в ней на химическом уровне неорганическими компонентами;

III – частицы, представляющие собой абсорбционные сростки органо-минеральной основы (по типу II) с глинистыми минералами или продуктами их метаморфизма;

IV – частицы, представляющие собой механический сросток органо-минеральной основы (по типу II) с мономинеральными включениями (по типу I);

V – сростки органо-минеральной основы с механическим полиминеральным включением из не менее двух разнородных минералов (наиболее крупного класса частицы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 424 с.
3. ГОСТ 10538.0–72 и др. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и торф. Методы анализа золы: Сборник – Содерж. ГОСТ 105.38–72...10538.8–72.
4. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975. – 423 с.
5. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – Т. 1. – 868 с.
6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
7. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. – М.: Мир, 1965. – 599 с.
8. Винчелл А.Н, Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 526 с.
9. Рентгеновские методы определения минералов глин: Пер. с англ. / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – 402 с.
10. Заворин А.С., Некряч Е.Н. Об условиях преобразований минеральной части пылевидного бурого угля при горении // Известия вузов. Энергетика. – 1988. – № 9. – С. 91–94.
11. Особенности структуры минеральной часы канско-ачинских углей и механизма шлакования поверхностей нагрева / М.Я. Процайло, Э.П. Дик, В.С. Матвиенко и др. // Теплоэнергетика. – 1985. – № 11. – С. 31–33.
12. Караваев Н.М., Амагаева В.Н. Термоаналитическая характеристика дисульфида железа угленосных отложений // Химия и классификация ископаемых углей: Сб. научн. трудов. – М.: Наука, 1966. – С. 57–63.
13. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 512 с.
14. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1977. – 175 с.
15. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: МГУ, 1967. – 139 с.
16. Энциклопедия неорганических материалов. – Киев: Главн. ред. УСЭ, 1977. – Т. 1.– 840 с.
17. Коробецкий И.А., Шпирт М.Я. Генезис и свойства минеральных компонентов углей. – Новосибирск: Наука, 1988. – 227 с.
18. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

УДК 621.311:614.715